

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-099069

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/36

(21)Application number : 04-249683

(71)Applicant : CATALER KOGYO KK

(22)Date of filing : 18.09.1992

(72)Inventor : SATOU HIRONORI

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for purification of exhaust gas having purifying ability and durability comparable to those of an Rh- and Pt-contg. ternary catalyst for purification of exhaust gas and less expensive than the ternary catalyst.

CONSTITUTION: This catalyst for purification of exhaust gas consists of a carrier substrate and a catalytic component layer formed by supporting palladium, alumina, cerium oxide and barium oxide as catalytic components with the surface of the carrier substrate by 1-20 g, 50-250g, 10-150g and 80-150g per 1l of the substrate, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-99069

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|----|--------|
| B 0 1 J 23/58 | A | 8017-4G | | |
| B 0 1 D 53/36 | 1 0 4 A | 9042-4D | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-249683

(22)出願日 平成4年(1992)9月18日

(71)出願人 000104607

キャタラー工業株式会社
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72)発明者 佐藤 容規

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ
ラー工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 ロジウムと白金を含む三元系の排気ガス浄化用触媒と同程度の浄化能力および耐久性をもち、ロジウムや白金を含む三元系触媒より安価な排気ガス浄化用触媒とすること。

【構成】 担体基体と、該担体基体の表面に該担体基体容積1 l (リットル) あたりパラジウムを1~20 g、アルミナを50~250 g、酸化セリウムを10から150 g、酸化バリウムを80から50 gの各触媒成分を担持した触媒成分層と、からなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基体と、該担体基体の表面に該担体基体容積1 lあたりパラジウムを1～20 g、アルミナを50～250 g、酸化セリウムを10～150 g、酸化バリウムを8～50 gの各触媒成分を担持した触媒成分層と、からなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車などの内燃機関から排出される排気ガスに含まれる炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を同時に浄化する三元系触媒は、白金またはロジウムなどの白金族元素と、酸素貯蔵効果をもつ酸化セリウムなどの活性物質を活性アルミナとともに担体基体上に担持させて構成されている。たとえば、特開昭64-58347号公報には排気ガス浄化用触媒成分として白金族元素のうち特に白金、ロジウムを含み、活性アルミナ、酸化セリウム、バリウム化合物およびジルコニウム化合物が担体基体上に担持された耐熱性に優れた排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0003】上記の公報には三元系浄化触媒に、白金、ロジウムを含むことが好ましいと記載され、実施例、比較例においても白金、ロジウムを必ず含み他の酸化セリウム、バリウム化合物、酸化ジルコニウムなどの量および添加の有無についての検討がなされている。その結果、上記の配合組成が排気ガス浄化に有効であるとしている。

【0004】しかし、ロジウムや白金は高価であり、公知の触媒金属の中でもロジウムが最も高価で、それについて白金も高価な物質である。このためロジウムと白金を含む触媒組成では、非常に高価な触媒となる。そこでロジウムと白金を含む触媒より安価であって、ロジウム、白金を含む触媒と少なくとも同程度の浄化性能および耐久性をもつ排気ガス浄化触媒が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みなされたもので、ロジウムと白金を含む三元系の排気ガス浄化用触媒と同程度の浄化能力および耐久性をもち、ロジウムや白金を含む三元系触媒より安価な排気ガス浄化用触媒とすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、水素添加触媒と知られているが排気ガス浄化触媒としては殆ど使用されていないパラジウムを、特定の割合の触媒成分層で担体基体に担持させることで従来のロジウム、白金を含む

排気ガス浄化触媒と同等の浄化能力を有することを発見して得られたものである。

【0007】すなわち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、担体基体と、該担体基体の表面に該担体基体容積1 l（リットル）あたりパラジウムを1～20 g、アルミナを50～250 g、酸化セリウムを10～150 g、酸化バリウムを8～50 gの各触媒成分を担持した触媒成分層と、からなることを特徴とする。この排気ガス浄化用触媒は、触媒成分層にパラジウム、活性アルミナ、酸化セリウムおよび酸化バリウムを含む。そして高価な触媒金属のロジウムと白金を使用しない。しかし、ロジウムと白金を含む三元系排気ガス浄化触媒と同等の浄化性能および耐久性を有するものである。

【0008】すなわち、活性アルミナと酸化セリウムの酸化物中に触媒金属として比較的安価なパラジウムを担持させ、酸化バリウムと共に担体基体上に担持されて構成されている。特定量の酸化セリウムと酸化バリウムとともにパラジウムを活性アルミナに担持することにより排気ガス浄化性能を保持して安価な排気ガス浄化触媒が形成できる。

【0009】パラジウムの市場価格は、ロジウムの約1/35であり、白金の約1/4である。したがって、ロジウムや白金より多少多く使用しても触媒のコストを低く保持することができる。担体基体は、ハニカム形状のモノリス担体基材などの従来と同様なものが使用できる。担体基材の材質はコーゼライト、ムライト、アルミナ、マグネシア、スピネルなどのセラミックスあるいはフェライト鋼などの耐熱性金属などの公知ものを用いることができる。

【0010】触媒成分層は、ハニカム形状の担体基体表面に担持されており、通過する排気ガスと接触してこれを浄化する。触媒成分層は、パラジウム、活性アルミナ、酸化セリウム、酸化バリウムを含んでいる。さらに酸化ランタンを添加してもよい。酸化ランタンを添加することにより触媒の耐久性がより向上する。また、活性アルミナは酸化ランタンで安定化したもの、酸化セリウムは酸化ジルコニウムで安定化したものを使用することにより触媒の耐熱性が向上する。

【0011】この触媒成分層は、担体基体の容積1 lあたり各成分が以下の範囲で担体基体に担持されている。パラジウムの担持量は1～20 g/l好ましくは2～10 g/lである。パラジウムの担持量を20 g/lを超えて担持してもコストに見合う浄化性能の向上が少なく、かえって触媒のコストが上昇するので好ましくない。またパラジウムの担持量が1 g/l未満であると浄化性能が確保できないので好ましくない。パラジウムは水溶性の硝酸パラジウム、塩化パラジウムなどの水溶液の状態で活性アルミナ中に担持される。

【0012】活性アルミナの触媒成分層中での担持量は50～250 g/l好ましくは80～150 g/lであ

る。この活性アルミナは、他の触媒成分を担体基体中に保持する成分で通常活性なγ-アルミナが使用される。アルミナの担持量が50g/l未満では他の触媒成分が均一に充分保持できなくなるので好ましくない。またアルミナの担持量が250g/lを超えると触媒有効成分がアルミナ内に埋没して通過する排気ガスと充分接触できなくなり、排気ガス浄化性能が低下するので好ましくない。さらにアルミナは、酸化ランタンで安定化処理されたものを使用するのが浄化性能を高めるためにより好ましい。酸化ランタンでの安定化処理は、活性アルミナ粉末粒子に酸化ランタンの粒子を付着させて焼成したもので活性アルミナが熱による結晶変態して活性の低下を防ぐことができる。この安定化処理は、たとえば、ランタン化合物を溶解した水溶液に粉末状の活性アルミナを浸漬させてスラリー状とし、均一に活性アルミナにランタン化合物を吸着させて焼成することで形成できる。

【0013】活性アルミナを安定化する酸化ランタンの量は、活性アルミナ中に1~10重量%より好ましくは3~5重量%の範囲である。酸化セリウムの触媒層中での担持量は10~150g/lより好ましくは30~100g/lである。酸化セリウムは、酸素貯蔵効果があり排気ガスの酸化を促進する。

【0014】また、酸化セリウムは、酸化ジルコニウムで安定化されたものを使用するのがより好ましい。酸化セリウムを安定化する酸化ジルコニウムの量は、酸化セリウム中に5~30重量%より好ましくは10~20%の範囲である。酸化ジルコニウムで安定化した酸化セリウムは、たとえばジルコニウム化合物を溶解した溶液中に粉末の酸化セリウムを浸漬させてスラリー状としてジルコニウム化合物を酸化セリウムの粉末に付着させた後、焼成により形成できる。これにより酸化セリウムの耐熱性が向上する。

【0015】酸化バリウムの触媒層中での担持量は8~50g/l好ましくは15~35g/lの範囲である。さらに酸化ランタンを触媒層中に3~35g/l添加してもよく、より好ましくは8~25g/lの範囲である。触媒成分中にランタン、ジルコニウムを含むことで触媒の耐熱性が増し耐久性が向上する。

【0016】この触媒層は担体基体に以下の方法で担持される。活性アルミナと酸化セリウムの混合物のスラ

ーを作製する。このスラリー中に担体基体を浸漬して、スラリーから取り出し乾燥焼成する。次いでこの担持層にパラジウム化合物を溶解した水溶液、バリウム化合物を溶解した水溶液に浸漬してそれぞれ所定量の触媒成分を担持させる。必要に応じて熱処理して触媒を形成することができる。

【0017】

【作用】本発明の触媒は、パラジウム、活性アルミナ、酸化セリウム、酸化バリウムが触媒成分層として担体基体に担持させている。このためアルミナ、酸化セリウム、酸化バリウムがパラジウムの浄化作用を補助促進することにより、ロジウムや白金を含む三元系排気ガス浄化触媒と同程度以上の浄化性能を示す。またパラジウムがロジウムの約1/35程度の値段であるため、安価な触媒とすることができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

(実施例1) 硝酸ランタンの水溶液にγ-アルミナの粉末を浸漬してランタンをγ-アルミナに吸着させ、固体をろ別し乾燥して4重量%の酸化ランタンで安定化されたγ-アルミナを作製した。酸化ランタンで安定化されたγ-アルミナ粉末と(平均粒径2μm)、酸化セリウム粉末(平均粒径3μm)との混合物に水を加えてスラリー状とし、1.7lの容積のコージライト製のハニカム担体基体(400セル/inch²)に上記のスラリーに浸漬してハニカム担体基体上にγ-アルミナ粉末と、酸化セリウム粉末をコートした。このスラリーがコートされた担体基体を500℃で1時間焼成した。次に硝酸パラジウムの水溶液を用いて上記のγ-アルミナ粉末と、酸化セリウム粉末をコートした担体基体にパラジウムを担持させ、次いで酢酸バリウムの水溶液を用いて同様にバリウムを担体基体に担持させて、触媒成分層を形成した。

【0019】この触媒各成分は、表1に示すように担体基体の容積1l当たりパラジウム4g、γ-アルミナ120g、酸化セリウム51.6g、酸化バリウム23.0gとなるように担体基体に担持されている。

【0020】

【表1】

| | Pd (g) | Al ₂ O ₃ (g) | CeO ₂ (g) | BaO (g) | ZrO ₂ (g) | La ₂ O ₃ (g) |
|--------|----------|------------------------------------|----------------------|---------|----------------------|------------------------------------|
| 実施例 1 | 4 | 120 | 51.6 | 23.0 | — | — |
| 実施例 2 | 4 | 120 | 51.6 | 23.0 | 6.16 | — |
| 実施例 3 | 4 | 120 | 51.6 | 23.0 | 6.16 | 16.29 |
| 比較例 1 | 4 | 120 | — | — | — | — |
| 比較例 2 | 4 | 120 | 51.6 | — | — | — |
| 比較例 3 | 4 | 120 | — | 23.0 | — | — |
| 比較例 4* | 0.5/0.15 | 120 | 51.6 | — | — | — |
| 比較例 5* | 2.0/0.2 | 120 | 51.6 | — | — | — |

注：*印のPd欄はPt/Rhを用いその使用量を示す

【0021】（実施例2）実施例1の触媒成分層において酸化セリウムを10.7重量%の酸化ジルコニウムで安定化した粉末（平均粒径3μm）（硝酸ジルコニウムの水溶液に酸化セリウム粉末を浸漬させてスラリー状とし、ジルコニウムを酸化セリウム粉末に吸着させ乾燥した粉末）とγ-アルミナ（平均粒径2μm）とでスラリーを作製して担体基体に担持させた。パラジウムおよびバリウムは実施例1と同様にして担持させた。この触媒各成分は、表1に示すように担体基体の容積1l当たりパラジウム4g、γ-アルミナ120g、酸化セリウム51.6g、酸化バリウム23.0g、酸化ジルコニウム6.16gとなるように担体基体に担持されている。

（実施例3）実施例2の触媒成分層においてγ-アルミナと酸化セリウムの混合物で形成したスラリーに、さらに炭酸ランタンの粉末を加えたスラリーを作製した。このスラリーを用いて実施例2と同様に担体基体に担持させた。

【0022】この触媒各成分は、表1に示すように担体基体容積1l当たりパラジウム4g、γ-アルミナ120g、酸化セリウム51.6g、酸化バリウム23.0g、酸化ジルコニウム6.16g、酸化ランタン16.29gとなるように担体基体に担持されている。

（比較例1）γ-アルミナ粉末（平均粒径2μm）に水を加えてスラリーとし、1.7lの容積のコージライト製のハニカム担体基体（400セル/inch²）をスラリーに浸漬してγ-アルミナを担体基体にコートした。この担体基体を500℃で1時間焼成した。次に硝酸パラジウムの水溶液に担体基体を浸漬してパラジウムを担持させた。この触媒各成分は、表1に示すように担体基体容積1l当たりパラジウム4g、γ-アルミナ120gとなるように担体基体に担持されている。

（比較例2）比較例1のγ-アルミナ粉末のスラリーに

酸化セリウム粉末（平均粒径3μm）を添加したスラリーを用いて担体基材に比較例1と同様にコート焼成した。次いで硝酸パラジウムの水溶液を用いて比較例1と同様にしてパラジウムを担持させた。この触媒各成分は、表1に示すように担体基体容積1l当たりパラジウム4g、γ-アルミナ120g、酸化セリウム51.6gとなるように担体基体に担持されている。

（比較例3）γ-アルミナ粉末のスラリーを作り、1.7lの容積のコージライト製のハニカム担体基体に上記のスラリーをコートした。この担体基体を焼成した後、硝酸パラジウムの水溶液をに浸漬して担体基体にパラジウムを担持させた。次いで酢酸バリウムの水溶液に上記の担体基体を浸漬してバリウムを担体基体に担持させた。この触媒各成分は、表1に示すように担体基体容積1l当たりパラジウム4g、γ-アルミナ120g、酸化バリウムが23gが担持されている。

（比較例4）比較例2の触媒成分においてパラジウムの代わりに白金0.5gとロジウム0.15gを担持させた他は、表1に示すように比較例2と同じ組成である。

（比較例5）比較例4において白金を2g、ロジウムを0.2gと増量して担持させた以外は、表1に示すように比較例2と同じ組成である。

（評価）各触媒を900℃で100時間耐久処理した後、直列6気筒クラウン1EGの2000ccのガソリンエンジンで浄化性能を10モード試験法で排気ガス中のHC、CO、NO_x（単位g/km）を測定した。結果を表2に示した。

【0023】表2に示すように、実施例の各触媒は比較例のものに比べて浄化性能が優れていることを示している。

【0024】

【表2】

| | 7 | 8 | | |
|-------|-------|-------|-----------------|--------|
| | HC | CO | NO _x | 貴金属コスト |
| 実施例1 | 0.164 | 0.892 | 0.119 | 2080 |
| 実施例2 | 0.172 | 0.842 | 0.113 | 2080 |
| 実施例3 | 0.152 | 0.845 | 0.107 | 2080 |
| 比較例1 | 0.175 | 0.989 | 0.574 | 2080 |
| 比較例2 | 0.184 | 0.936 | 0.583 | 2080 |
| 比較例3 | 0.176 | 0.987 | 0.562 | 2080 |
| 比較例4* | 0.223 | 1.070 | 0.122 | 4275 |
| 比較例5* | 0.211 | 1.169 | 0.132 | 5400 |

注：貴金属コストはRh：14000円/g、Pt：1500円/g、
Pd：400円/gで用量から算出した。
浄化量の単位はg/kmである

【0025】また、各触媒で使用した貴金属の量を、表の注書きの値段を目安に算定したところ、比較例4のロジウム、白金系の場合の半額以下のコストとなる。このため従来の触媒よりい安価で浄化性能の優れた触媒が形成できることを示している。

【0026】

【発明の効果】本発明の三元系の排気ガス浄化用触媒は、ロジウム、白金の代わりにより安価なパラジウムを使用している。しかし、排気ガス浄化は、ロジウム、白金を用いたものと同程度以上であり、耐久性もすぐれている。したがって、安価な三元系の排気ガス浄化用触媒として利用することができる。